

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2018 (18.10.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/188749 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 17/00 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/058936

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2017 (13.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: FRITZ-LANGHALS, Elke; Eichendorffstr. 40, 85521 Ottobrunn (DE).

(74) Anwalt: FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATIONIC SILICON(II) COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KATIONISCHER SILICIUM(II)-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing compounds having a cationic silicon(II) centre of general formula (I): $[(\text{Si}(\text{II})\text{Cp})^+]_a \text{X}^{a-}$ by reaction of the silicon(II) compounds of general formula (II): $[(\text{HR}^b)\text{Si}(\text{II})\text{Cp}]$ with a carbocationic compound of general formula (III): $(\text{R}^c\text{C}^+)_a \text{X}^{a-}$, where: Cp means a π -bonded, formally negatively charged, unsubstituted or substituted cyclopentadienyl radical; X^{a-} means an a-valent anion; a means the values 1, 2 or 3; R^c means univalent aromatic radicals which can be unsubstituted or substituted with halogen atoms or univalent or multivalent organic radicals which can also be bonded together to form annulated rings, and HR^b has the meanings described in claim 1.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einem kationischen Silicium(II) -Zentrum der allgemeinen Formel (I): $[(\text{Si}(\text{II})\text{Cp})^+]_a \text{X}^{a-}$ durch Umsetzung der Silicium(II) -Verbindungen der allgemeinen Formel (II): $[(\text{HR}^b)\text{Si}(\text{II})\text{Cp}]$ mit einer carbokationischen Verbindung der allgemeinen Formel (III): $(\text{R}^c\text{C}^+)_a \text{X}^{a-}$ wobei Cp einen π -gebundenen, formal negativ geladenen, unsubstituierten oder substituierten Cyclopentadienylrest, X^{a-} ein a wertiges Anion, a die Werte 1, 2 oder 3, R^c einwertige aromatische Reste bedeuten, die unsubstituiert oder substituiert sein können mit Halogenatomen oder einwertigen oder mehrwertigen organischen Resten, die zur Bildung anellierter Ringe auch miteinander verbunden sein können, und wobei HR^b die in Anspruch 1 beschriebenen Bedeutungen aufweist.



WO 2018/188749 A1

Verfahren zur Herstellung kationischer Silicium(II)- Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
5 kationischer Si(II)-Verbindungen.

Kationische Silicium(II)-Verbindungen sind hochreaktive Verbindungen, die aufgrund ihrer Elektronenstruktur insbesondere für katalytische Zwecke von technischem Interesse sind. Dem Einsatz
10 dieser Verbindungsklasse stand bislang insbesondere die mangelnde synthetische Zugänglichkeit im Wege. Die Herstellung der Verbindung $(C_5Me_5)Si^+B(C_6F_5)_4^-$ aus Silicocen, $(C_5Me_5)_2Si$, kann - wie in Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 9192 beschrieben - beispielsweise ausschließlich durch Umsetzung von Silicocen mit
15 der speziellen Protonensäure $(C_5H_2Me_5)^+ B(C_6F_5)_4^-$ erfolgen, welche nur in einer sehr aufwändigen, teilweise sicherheitskritischen 7-stufigen Tieftemperatursynthese gemäß Organometallics **2000**, *19*, 1442 in Verbindung mit Science, **2004**, *305*, 849 zugänglich ist. Einfacher zugängliche Protonensäuren führen stets, wie in
20 J. Organomet. Chem. **1993**, *446*, 139 ausgeführt, zur oxidativen Addition unter Bildung eines Addukts mit vierwertigem Silicium.

Es bestand daher ein Bedarf an einem einfacheren Verfahren, mit
25 welchem kationische Silicium(II)-Verbindungen zugänglich gemacht werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einem kationischen Silicium(II)-Zentrum der allgemeinen Formel **I**

30



durch Umsetzung der Silicium(II)-Verbindungen der allgemeinen Formel **II**



5

mit einer carbokationischen Verbindung der allgemeinen Formel(III)



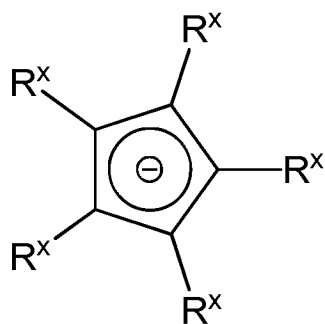
10

wobei

Cp einen π -gebundenen, formal negativ geladenen, unsubstituierten oder substituierten Cyclopentadienylrest, **X^{a-}** ein **a** wertiges Anion,

15 **a** die Werte 1, 2 oder 3,

HR^b ein mit den Resten **R^x** substituierter, formal negativ geladener Cyclopentadienylrest der allgemeinen Formel **V**



(V)

20 **R^x** unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte, acyclische oder cyclische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte C1-C20 Alkyl- oder C6-C20 Arylreste bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste **R^x** eine Gruppe **CHR¹R²** bedeutet,

25 **R¹** und **R²** unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte, acyclische oder cyclische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte C1-C20 Alkyl- oder C6-C20 Arylreste bedeuten und

R^c einwertige aromatische Reste bedeuten, die unsubstituiert oder substituiert sein können mit Halogenatomen oder einwertigen oder mehrwertigen organischen Resten, die zur Bildung anellierter Ringe auch miteinander verbunden sein können.

Es wurde überraschend gefunden, dass kationische Silicium(II)-Verbindungen durch Übertragung eines negativ geladenen Wasserstoffatoms, eines Hydridions, auf eine carbokationische Verbindung der allgemeinen Formel **III** hergestellt werden können. Bei dieser Reaktion erfolgt selektiv die Übertragung eines negativ geladenen Wasserstoffatoms, eines Hydridions, aus einer Gruppe CHR^1R^2 der Reste R^x , welche in HR^b vorliegt, auf das Carbokation $R^c_3C^+$, wobei sich neben der gewünschten kationischen Si(II)-Verbindung $[Si(II)Cp]^+$ eine Verbindung R^c_3C-H bildet. Das Gegenanion X^{a-} des Carbokations $R^c_3C^+$ bildet nach der Umsetzung das Gegenanion der kationischen Silicium(II)verbindung der allgemeinen Formel I.

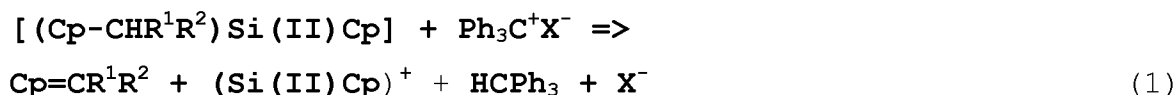
Carbokationen der allgemeinen Formel **III** sind synthetisch sehr gut zugänglich. Daher wird die Zugänglichkeit der kationischen Silicium(II)-Verbindungen auf diese Weise wesentlich vereinfacht. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Umsetzung mit hoher Ausbeute erfolgt.

25

Exemplarisch wird die bei dem Verfahren ablaufende Reaktion erläutert unter Einsatz eines bevorzugten Cyclopentadienylrests HR^b in der Bedeutung $Cp-CHR^1R^2$ in der Verbindung mit der allgemeinen Formel **II** und unter Einsatz eines bevorzugten Carbokations, nämlich des Trityliumkations Ph_3C^+ in der Verbindung der allgemeinen Formel **III**. Bei dem Verfahren wird ein Hydridion auf Ph_3C^+ übertragen unter Bildung von Triphenylmethan,

30

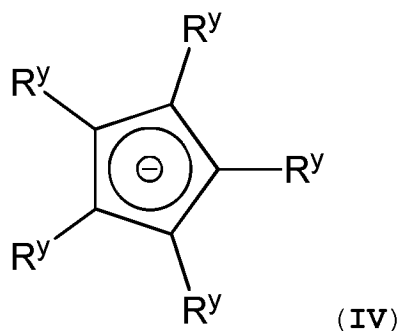
$\text{Ph}_3\text{C-H}$, und der Verbindung $\text{Cp}=\text{CR}^1\text{R}^2$ (entspricht R^b) gemäß der Reaktionsgleichung 1,



5 Durch die Abspaltung eines Hydridions aus HR^b erhält das Siliciumzentrum eine positive Ladung.

Die Verbindung X^- bildet das Gegenion zu der kationischen Silicium(II)-Verbindung $(\text{CpSi})^+$.

10 Der **Cp** Rest in der Verbindung mit der allgemeinen Formel **I** hat vorzugsweise die allgemeine Formel **IV**



Die Reste R^y bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander

15 bevorzugt Wasserstoff, lineare oder verzweigte, acyclische oder cyclische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte C1-C20 Alkyl- oder C6-C20 Aryl-, besonders bevorzugt C1-C3 Alkyl-, ganz besonders bevorzugt Methylreste.

Beispiele für Reste R^y sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,
 20 n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, sec.-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,4,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie
 25 der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Hexadecylreste, wie der n-Hexadecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie

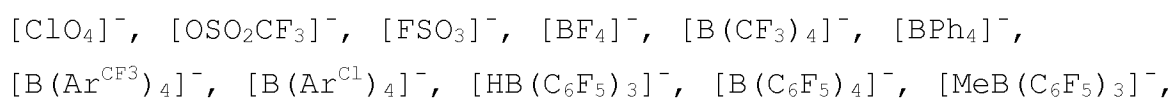
der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie der o-, m- und p-Tolyl-, Xyl-yl-, Mesitylenyl- und o-, m- und p-Ethylphenylrest; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

X^{a-} bedeutet ein **a** wertiges Anion, welches sowohl anorganisch als auch organisch sein kann. Vorzugsweise hat **a** die Werte 1 und 2, insbesondere 1.

X^{a-} ist bevorzugt $[ClO_4]^-$, $[OTf]^-$, $[FSO_3]^-$ oder ein bevorzugt anorganisches bevorzugt komplexes Anion ausgewählt aus Halogeniden der Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Germanium, Zinn, Phosphor, Arsen und Antimon, wobei einzelne oder mehrere Halogensubstituenten gegen kohlenstoffhaltige Reste, vorzugsweise C1-C20 unsubstituierte oder mit Halogenatomen substituierte Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffoxyreste, insbesondere Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyreste ersetzt sein können, wobei fluorierte oder chlorierte Kohlenstoffwasserstoffreste besonders bevorzugt sind, oder bevorzugt ein Carborat Anion.

Solche bevorzugten Anionen X^{a-} werden wie der Fachkraft bekannt als schwach koordinierende Anionen (weakly coordinating anions, WCA) bezeichnet, da sie eine geringe Affinität zu reaktiven kationischen Strukturen aufweisen. Eine Übersicht über diese Thematik gibt der Artikel von I. Krossing et al. in Chem. Soc. Rev. **2016**, 45, 789-899.

Ganz besonders bevorzugt als X^{a-} sind die folgenden Anionen:



$[\text{MeB}(\text{C}_{12}\text{F}_9)_3]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlBr}_4]^-$, $[\text{AlI}_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{PF}})_4]^-$,
 $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{HF}})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{MF}})_4]^-$, $[\text{Cl}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{PF}})_3\}_2]^-$, $[\text{ClAl}(\text{OR}^{\text{PF}})_3]^-$,
 $[(\text{R}^{\text{PF}}\text{O})_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{OR}^{\text{PF}})_3]^-$, $[\text{FAl}\{\text{OC}_6\text{F}_{10}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]^-$, $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$, $[\text{GaCl}_4]^-$,
 $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{FP})_2]^-$, $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{GeBr}_3]^-$, $[\text{GeCl}_3]^-$, $[\text{GeF}_6]^{2-}$,
5 $[\text{SnCl}_3]^-$, $[\text{SnBr}_3]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$,
 $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$, $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$, wobei Ar^{CF_3} 3,5-
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, Ar^{Cl} Pentachlophenyl-, OR^{MF}
 $-\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, OR^{PF} $-\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ und OR^{HF} $-\text{OC}(\text{H})(\text{CF}_3)_2$ bedeuten,
 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, $[\text{CHB}_{11}\text{F}_{11}]^-$, $[\text{C}(\text{Et})\text{B}_{11}\text{F}_{11}]^-$,
10 $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$, $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$, $[\text{HCB}_{11}\text{I}_{11}]^-$, $[\text{HCB}_9\text{H}_4\text{Br}_5]^-$, $[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$,
 $[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$, $[\text{CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$, $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6]^-$, $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^-$ mit $\text{X} =$
 Cl , Br oder $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$.

Beispiele für Reste \mathbf{R}^x sind Alkylreste wie der Methyl-, Ethyl-,
 15 n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl-,
 tert.-Butyl-, n-Pentyl-, sec.-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-,
 tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste,
 wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-
 Octylreste, wie der 2,4,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie
 20 der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste,
 wie der n-Dodecylrest; Hexadecylreste, wie der n-Hexadecylrest;
 Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie
 der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclo-
 hexylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und
 25 Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie der o-, m- und p-Tolyl-,
 Xylyl-, Mesitylenyl- und o-, m- und p-Ethylphenylrest; und Ar-
 alkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethyl-
 rest.

30 Die Reste \mathbf{R}^x in der Verbindung der allgemeinen Formel \mathbf{V}
 bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff,
 besonders bevorzugt C1-C3 Alkylreste, ganz besonders bevorzugt
 Methylreste.

Die Reste \mathbf{R}^1 und \mathbf{R}^2 bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff, besonders bevorzugt C1-C3 Alkylreste, ganz besonders bevorzugt Methylreste.

5

Bevorzugte Reste \mathbf{R}^c sind unsubstituierte oder mit Halogenatomen substituierte Phenyl-, Toly-, Xylyl-, Mesitylenyl- und Ethylphenylreste.

Insbesondere bevorzugte Reste \mathbf{R}^c sind Phenyl-, Pentafluorphenyl-,
10 , Pentachlorphenyl-, o-, m- und p-Toly-, Xylyl-, Mesitylenyl- und o-, m- und p-Ethylphenylrest.

Bevorzugte Beispiele für Verbindungen mit der allgemeinen Formel I sind

15 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$, $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$, $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$.

Bei der Umsetzung gemäß der Reaktionsgleichung 1 entsteht die Verbindung HCPPh_3 und außerdem das Abspaltprodukt \mathbf{R}^b , welches gemäß der exemplarischen Reaktionsgleichung 1 die Bedeutung
20 $\text{Cp}=\text{CR}^1\text{R}^2$ aufweist. Abspaltprodukte \mathbf{R}^b können in der Reaktionsmischung belassen werden oder aber abgetrennt werden, wenn dies vorteilhaft ist, beispielsweise dann, wenn \mathbf{R}^b bei der Anwendung der Verbindung I stört.

Die Abtrennung kann in einer der Fachkraft bekannten Weise
25 erfolgen, beispielsweise destillativ oder durch fraktionierte Kristallisation. Bevorzugt wird beim destillativen Verfahren die Verbindung \mathbf{R}^b abdestilliert, bevorzugt unter vermindertem Druck. Erfolgt die Abtrennung durch Kristallisation, so wird bevorzugt die Verbindung der allgemeinen Formel I durch Zugabe
30 eines Fällungsmittels auskristallisiert, die Verbindung der allgemeinen Formel \mathbf{R}^b verbleibt in Lösung und kann beispielsweise abfiltriert werden.

Das molare Verhältnis der Verbindung der allgemeinen Formel **II** und der carbokationischen Verbindung der allgemeinen Formel **III** beträgt bevorzugt mindestens 1:10 und höchstens 10:1, besonders bevorzugt mindestens 1:5 und höchstens 5:1, ganz besonders
5 bevorzugt mindestens 1:3 und höchstens 3:1. Die beiden Komponenten können dabei in beliebiger Reihenfolge vermischt werden, wobei das Vermischen in einer der Fachkraft bekannten Weise erfolgt. Bevorzugt wird die Verbindung der allgemeinen Formel **II** mit der carbokationischen Verbindung der allgemeinen
10 Formel **III** versetzt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in Gegenwart einer oder mehrerer weiterer Komponenten durchgeführt werden, beispielsweise in Gegenwart eines Lösemittels oder eines Gemischs aus
15 mehreren Lösemitteln.

Es kann entweder die Verbindung der allgemeinen Formel **II** oder die Verbindung **III** oder es können beide Komponenten in einem Lösemittel oder in einem Lösemittelgemisch gelöst werden. Der Anteil des Lösemittels oder des Lösemittelgemisches beträgt
20 bezogen auf die Summe der Verbindungen der allgemeinen Formel **II** und **III** bevorzugt mindestens 0,1 Gew.% und höchstens die 1000-fache Gewichtsmenge, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.% und höchstens die 100-fache Gewichtsmenge, ganz besonders
25 bevorzugt mindestens 30 Gew.% und höchstens die 10-fache Gewichtsmenge.

Als Lösemittel können beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan oder Toluol, Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Chlorbenzol oder
30 1,2-Dichlorethan, Ether wie Diethylether, Methyl-*tert.*-butylether, Anisol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung zu der Verbindung mit der allgemeinen Formel **I** kann außerdem in Gegenwart von Komponenten erfolgen, die in Gegenwart der Verbindung der allgemeinen Formel **I** reagieren. Die als Katalysator für die Umsetzung der weiteren
5 Komponenten wirkende Verbindung der allgemeinen Formel **I** wird in diesem Fall in Gegenwart der Reaktanden erzeugt.

Die Umsetzung kann unter Umgebungsdruck oder unter vermindertem oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

10 Der Druck beträgt bevorzugt mindestens 0,01 bar und höchstens 100 bar, besonders bevorzugt mindestens 0,1 bar und höchstens 10 bar, ganz besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei Umgebungsdruck durchgeführt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen mindestens - 100°C und höchstens + 250°C, besonders bevorzugt zwischen mindestens - 20°C und höchstens +
15 150°C, ganz besonders bevorzugt zwischen mindestens 0°C und höchstens + 100°C.

20 Die kationische Silicium(II)-Verbindung der allgemeinen Formel **I** kann als Katalysator eingesetzt werden, beispielsweise für Hydrosilylierungen. Wie am Beispiel der Hydrosilylierung gezeigt werden konnte, verlaufen Prozesse, die mit Silicium(II)-Verbindungen der allgemeinen Formel **I** katalysiert
25 werden, besonders einheitlich und ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre
30 Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Es sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, und alle Temperaturen 20°C.

5 Beispiel

Alle Arbeitsschritte werden unter Ar ausgeführt. 102 mg (0,342 mmol) Silicocen (Cp^*_2Si , Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) werden in 3,5 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 310 mg (0,336 mmol) Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl) borat ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$) in 3,5 ml Dichlormethan unter Schütteln versetzt. Die homogene Lösung wird tropfenweise mit n-Decan versetzt, bis ein Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff 3mal mit je 1 ml n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff besteht aus

15 $\text{Cp}^*\text{Si}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2,24$ (s, CH_3 von Cp), ^{19}F -NMR: $\delta = -167,5$ (m, 2 F), $-163,6$ (m, 1 F), $-133,0$ (m, 2 F).

Die Verbindung ist bei Umgebungstemperatur (25°C) über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten stabil.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einem kationischen Silicium(II)-Zentrum der allgemeinen Formel **I**

5



durch Umsetzung der Silicium(II)-Verbindungen der allgemeinen Formel **II**

10



mit einer carbokationischen Verbindung der allgemeinen Formel(III)

15



wobei

Cp einen π -gebundenen, formal negativ geladenen,

20

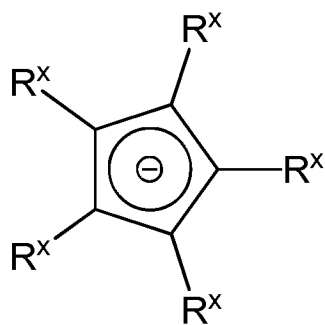
unsubstituierten oder substituierten Cyclopentadienylrest,

X^{a-} ein **a** wertiges Anion,

a die Werte 1, 2 oder 3,

HR^b ein mit den Resten **R^x** substituierter, formal negativ

geladener Cyclopentadienylrest der allgemeinen Formel **V**



25

(V)

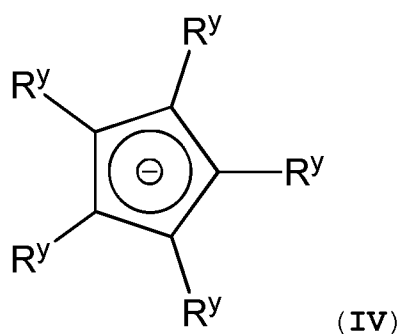
R^x unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte, acyclische oder cyclische, gesättigte oder ein-

oder mehrfach ungesättigte C1-C20 Alkyl- oder C6-C20 Arylreste bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^x eine Gruppe CHR^1R^2 bedeutet,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte, acyclische oder cyclische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte C1-C20 Alkyl- oder C6-C20 Arylreste bedeuten und

R^c einwertige aromatische Reste bedeuten, die unsubstituiert oder substituiert sein können mit Halogenatomen oder einwertigen oder mehrwertigen organischen Resten, die zur Bildung anellierter Ringe auch miteinander verbunden sein können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Rest **Cp** die allgemeine Formel **IV**



aufweist, wobei

R^y unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte, acyclische oder cyclische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte C1-C20 Alkyl- oder C6-C20 Arylreste bedeuten.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, wobei X^{a-} ausgewählt wird aus $[ClO_4]^-$, $[OTf]^-$, $[FSO_3]^-$ und einem Anion, ausgewählt aus Halogeniden der Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Germanium, Zinn, Phosphor, Arsen und Antimon, wobei einzelne oder mehrere

Halogensubstituenten gegen kohlenstoffhaltige Reste ersetzt sein können und einem Carborat Anion.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden
5 Ansprüche, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C1-C3 Alkylreste bedeuten.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden
10 Ansprüche, wobei die Reste R^c ausgewählt werden aus unsubstituierten oder mit Halogenatomen substituierten Phenyl-, Toly-, Xylyl-, Mesitylenyl- und Ethylphenylresten.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden
15 Ansprüche, wobei R^x C1-C3 Alkylreste bedeuten.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden
20 Ansprüche, welches in aprotischem Lösemittel durchgeführt wird, das ausgewählt wird aus Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen Ethern, Nitrilen, Organosilanen, oder Organosiloxanen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/058936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F17/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PETER JUTZI: "The Pentamethylcyclopentadienylsilicon(II) Cation: Synthesis, Characterization, and Reactivity", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, vol. 20, no. 30, 1 July 2014 (2014-07-01), pages 9192-9207, XP055333466, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.201402163 cited in the application * Gleichung (1) *; page 9195, column 1, paragraph 3 - paragraph 5 -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2017

Date of mailing of the international search report

15/12/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eberhard, Michael

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F17/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PETER JUTZI: "The Pentamethylcyclopentadienylsilicon(II) Cation: Synthesis, Characterization, and Reactivity", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 20, Nr. 30, 1. Juli 2014 (2014-07-01), Seiten 9192-9207, XP055333466, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.201402163 in der Anmeldung erwähnt * Gleichung (1) *; Seite 9195, Spalte 1, Absatz 3 - Absatz 5 -----</p>	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eberhard, Michael